

DIE BESTIMMUNG GERINGER MENGEN
VON Fe, Cu, Zn und Pb
IN MENSCHLICHER HAUT DURCH DIE
RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

Herbert Leitritz

1967

Aus dem Institut für Gerichtsmedizin
der Universität München

Direktor: Prof.Dr.med.W.Laves

DIE BESTIMMUNG GERINGER MENGEN VON Fe, Cu,
Zn UND Pb IN MENSCHLICHER HAUT DURCH DIE
RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der gesamten Medizin
verfaßt und
einer Hohen Medizinischen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
Herbert Leitritz
aus Ochsenhausen

München 1967

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

Referent: Prof.Dr.W.LAVES
Dekan: Prof.Dr.M.KIESE

Tag der mündlichen Prüfung: 18.4.1967



INHALTSANGABE

I	Einführung	Seite	5
	a) Einleitung		5
	b) Die Röntgenfluoreszenzanalyse		6
	c) Die Apparatur		7
II	Eigene Versuche		8
	1) Qualitative Untersuchungen		8
	a) Praeparation und Versuchsanordnung		8
	b) Qualitative Untersuchungen mit dem Geiger-Müller Zählrohr		8
	c) Halbquantitative Versuche zur Feststellung geringer Konzentrationsunterschiede mit dem Geiger-Müller Zählrohr		10
	d) Beispiele unphysiologisch hoher Metallkonzentrationen		19
	2) Quantitative Untersuchungen		24
	a) Vorbemerkungen		24
	b) Verwendung des Szintillationszählers mit Diskriminatoreinstellung		25
	c) Aufstellung von Eichkurven		25
	d) Untersuchung von Hautstückchen aus 20 Sektionsfällen und quantitative Abschätzung des Metallgehalts		30
	3) Empfohlenes Vorgehen zur routinemäßigen Untersuchung eines Hautstückchens auf Metalle mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse		37
	Literaturverzeichnis		40

I) Einführung

a) Einleitung

Zu wissen, wieviele und welche Elemente in biologischen Geweben normalerweise vorhanden sind, hat über das theoretische Interesse hinaus eine ganz praktische Bedeutung: nämlich in der Gerichtsmedizin. Hier können schon Spuren körperfremder Substanzen wichtige Hinweise auf äußere - gewaltsame wie zufällige - Einwirkungen ergeben.

Hier war es die Frage, welche Metalle in welchen Konzentrationen normalerweise in, beziehungsweise an ungereinigter menschlicher Haut nachzuweisen sind.

Große Bedeutung hat dies für den Nachweis von Strommarken. Beim Kontakt von Menschen mit elektrischen Leitern, ebenso bei Funkenüberschlag von einem metallischen Leiter auf die Haut, schlägt sich Leitermetall an der Kontaktstelle nieder. Je nach dem Abstand des Leiters von der Haut, kann es sich unter Umständen nur um Spuren des Leitermetalls handeln. Differentialdiagnostisch ist es daher vor allem wichtig zu wissen, welche Metalle in oder auf der Haut gefunden werden können, bevor die Schlußfolgerung gezogen wird, eine bestimmte Metallspur stamme von einem elektrischen Unfall her.

Ebenso ist es wichtig, wenn man an einer Einschußstelle Pb nachgewiesen hat, zu wissen, ob es sich um körpereigenes Pb handelt, oder ob es eventuell aus dem Pulverschmauch stammt.

b) Die Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Untersuchungen wurde ein Röntgenfluoreszenzanalysator verwendet. Es soll daher zuerst die Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse kurz erläutert werden. (1)

Nach dem Bohr'schen Atommodell umkreisen die Elektronen die Atomkerne in diskreten Schalen (Energieniveaus), die man von innen nach außen als K, L, M, N...-Schalen bezeichnet. Die optischen Spektren der chemischen Elemente entstehen durch Anregung von Quantensprüngen der Elektronen der äußeren Elektronenschalen. Die erforderlichen Anregungsenergien liegen bei einigen eV. Wegen der großen Variationsmöglichkeit der Anregungszustände, sind die optischen Spektren sehr linienreich.

Führt man den Elektronen wesentlich größere Energien zu, so können Elektronen der innersten Schalen zu Quantensprüngen angeregt werden, die zur Emission von Röntgenquanten führen. Jedem dieser Röntgenquanten ist eine seiner Energie entsprechende Wellenlänge zugeordnet.

Das Spektrum der Wellenlängen, das bei Elektronensprüngen mit dem Endzustand in der K-Schale emittiert wird, nennt man die K-Serie und bezeichnet die Hauptlinien mit $K\alpha$ und $K\beta$, entsprechend dem Sprung aus der L bzw. M-Schale. In ähnlicher Weise erhält man eine L- und eine M-Serie.

Die Anzahl der Linien des Röntgenspektrums eines Elementes ist wesentlich kleiner, als die seines optischen Spektrums. Die Wellenlängen der verschiedenen Serien eines Atoms, bzw. der Linien der gleichen Serien von Elementen benachbarter Ordnungszahl, liegen so weit auseinander, daß sich die Spektren kaum überdecken. Die Wellenlängen der Röntgenspektren sind unabhängig von der chemischen Bindung und vom physikalischen Zustand des Präparates.

Für die praktische Spektralanalyse wird die Energie für die Anregung der Röntgenspektren durch die Absorption energiereicher Röntgenquanten zugeführt. Wegen der Analogie zur Fluoreszenzanregung im optischen Bereich, nennt man diese Verfahren Röntgenfluoreszenzanalyse.

Die Wellenlängen der emittierten Röntgenquanten werden mit Hilfe der Beugung der Röntgenstrahlen an den Atomen eines Kristallgitters (Analysatorkristall) bestimmt. Die Messung der Beugungswinkel ermöglicht einen eindeutigen Schluß auf die Wellenlänge des emittierten Spektrums. Der Winkel des einfallenden und des gebeugten Bündels gegenüber der reflektierenden Gitterebenschar des Analysatorkristalls ist gleich. Einfallendes und reflektiertes Strahlenbündel schließen miteinander den Winkel 2ϑ ein.

Die folgende Zeichnung zeigt eine schematische Darstellung des Strahlenganges bei der Röntgenfluoreszenzanalyse. (Abb. I)

Bei der technischen Ausführung der Spektrometeranordnung wird der Winkel automatisch mit einem Goniometer abgetastet. Hierbei werden der Analysatorkristall mit einer wählbaren Geschwindigkeit und, zwangsläufig gekoppelt, der Detektor mit der doppelten Geschwindigkeit um die Goniometerachse gedreht.

c) Die Apparatur

Für die eigenen Versuche wurde ein Röntgenfluoreszenzapparat der Firma Siemens benützt. Er enthielt den Röntgenapparat "Kristalloflex-4" mit einer Wolfram-Röhre "AGW-60", und als Analysatorkristall einen Lithium-Fluorid-Kristall. Als Detektor wurde erst ein Geiger-Müller Zählrohr "Anton 203", und für die quantitativen Versuche ein Szintillationszählrohr "Typ 176 462" verwendet. (2).

Die Kurven (Abb. 1-11) wurden mit dem elektronischen Präzisionsschreiber "Kompensograph" aufgezeichnet. Er enthält einen Elektronenrechner, mit Hilfe dessen die Impulse pro Zeiteinheit gezählt und aufgeschrieben wurden.

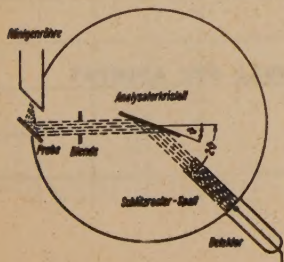


Abb. I

Schematische Darstellung des Strahlenganges
bei der Röntgen-Fluoreszenzanalyse

II) Eigene Versuche

1) Qualitative Untersuchungen

a) Praeparation und Versuchsanordnung

Zu den Untersuchungen wurden kleine Hautstückchen von circa 2cm Seitenlänge möglichst fettfrei aus dem Handteller, der Bauchdecke und den Fußsohlen von frischem Sektionsgut abpraepariert. Sie wurden nicht gereinigt und unverändert in die Halterung 2 des Röntgenfluoreszenzanalysators eingelegt und untersucht. (3).

Zuerst wurde eine "Übersichtsaufnahme" gemacht, das heißt mit dem Geigerzähler wurde der ganze Winkel zwischen 60 Grad und 20 Grad abgefahren, in dem die Emissionslinien von Fe, Cu, Zn, Pb und fast allen übrigen Metallen liegen, und die jeweilige Strahlung gemessen. Die Fahrgeschwindigkeit betrug 1 Grad pro Minute.

b) Qualitative Untersuchungen mit dem Geiger-Müller Zählrohr

Abb. 1 ist eine Leeraufnahme. Sie zeigt die Eigenstrahlung des Apparates und die Strahlung der Halterung 2 mit Kunstharznäpfchen. Im Einzelnen sind folgende "Linien"

(Strahlungsgipfel) zu sehen:

57,5° Fe K α , 51,7° Fe KB

49,3° Ni K α ,

45,2-45,7° Cu K $\alpha_2 + \alpha_3$, 45,0° Cu K α_1

43,4-43,6° W L $\alpha_2 + \alpha_3$, 43,0° W L α_1

40,4° Cu KB

37,8° W L β_2 , 37,1° W L β_1 , 36,0° W L β_3

33,9° Pb L α

32,4-31,7° W L γ_{1-3}

28,24° Pb L β

Die Wolframlinien sind so ausgeprägt, weil der Apparat eine Wolframröhre hat.

Abb. 1

LEERAUFNAHME 4×10^4 JMP

W L α

W L β

3

1

2

Cu K α

W L γ

Pb L γ

Cu K β

Zn K α

Fe K β

Ni K α

Fe K α

250

150

50

- 9 -

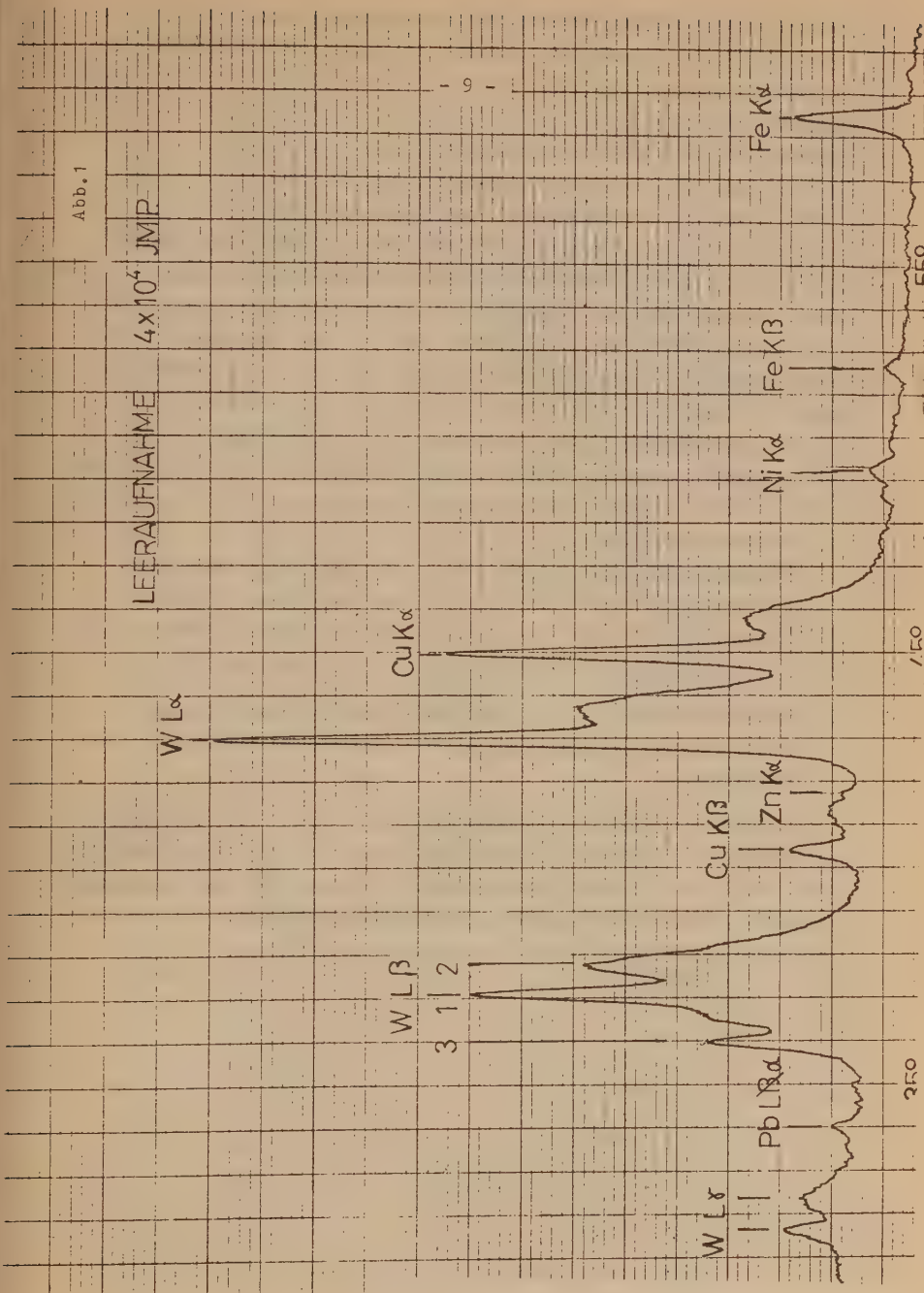


Abb.2 zeigt demgegenüber die Aufnahme mit Haut. Alle Linien sind wiederzufinden. Dazu kommt nun eine deutliche Zn $K\alpha$ -Linie. Fe $K\alpha$, Fe $K\beta$, Pb $L\alpha$ und Pb $L\beta$ sind gegenüber der Leeraufnahme vergrößert.

Abb.3 zeigt eine Leeraufnahme von 46° bis 28° ,

Abb.4 ein Stück Haut aus dem Fußballen und

Abb.5 ein Stück Bauchhaut der gleichen Person.

Am deutlichsten sind die Veränderungen der Zn $K\alpha$ Linie. Sie ist in der Leeraufnahme kaum vorhanden, in Abb.5 (Bauchhaut) deutlich erkennbar und in Abb.4 (Haut aus dem Fuß) sehr ausgeprägt. Man kann sagen, daß in der Bauchhaut Zn vorhanden sein muß, und daß in der Haut aus dem Fußballen mehr Zn vorhanden sein muß als in der Bauchhaut.

Die übrigen Linien (besonders Cu $K\alpha$ und $K\beta$, sowie Pb $L\alpha$ und $L\beta$) sind zumeist etwas erhöht gegenüber den entsprechenden Linien in der Leeraufnahme. Die Unterschiede sind jedoch nicht sehr deutlich.

Verschiedene Versuche dieser Art zeigten immer ein ähnliches Ergebnis: Die Zn $K\alpha$ Linie war immer deutlich nachzuweisen, während die Fe-, Cu- und Pb-Linien mehr oder minder erhöht waren gegenüber der Leeraufnahme.

c) Halbquantitative Versuche zur Feststellung geringer Konzentrationsunterschiede mit dem Geiger-Müller Zählrohr

Um diese kleinen Unterschiede deutlicher zu machen, werden die Linien der Metalle genau eingestellt und die Strahlungen über mehrere Minuten gemessen. Sie werden mit dem Kompenso-graphen aufgezeichnet, und gleichzeitig wird die Anzahl der Impulse pro Minute gezählt und aufgeschrieben.

10.
FALL 109 BAUCHHAUT 1x10⁴ JMP

W L α

W L β

Cu K α

LB

W L γ

Pb L α

Cu K β

Zn K α

Fe K β

Ni K α

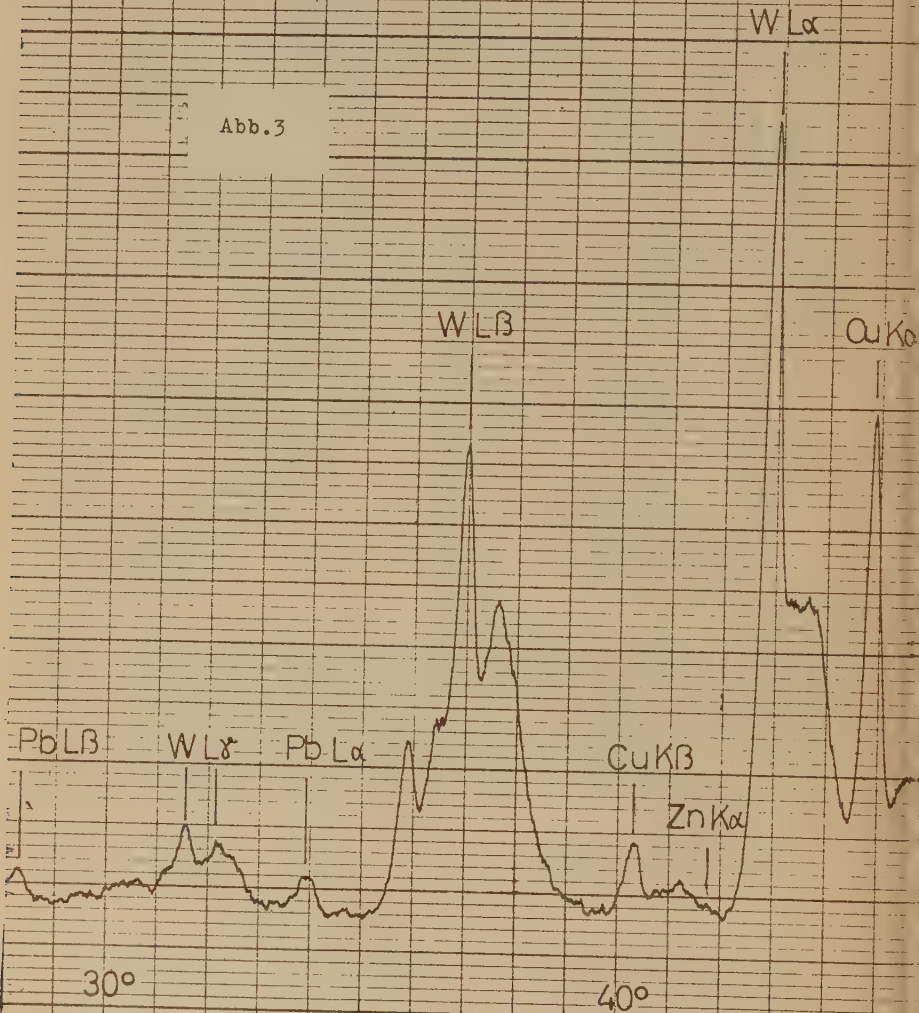
Fe K

250

150

LEERAUFNAHME 4×10^4 JMP

Abb. 3



- 13 -

Abb. 4

134 FUSSHAUT 4×10^4 JMR

W $L\alpha$

W $L\beta$

Cu $K\alpha$

Pb $L\beta$

W $L\gamma$

Pb $L\alpha$

Cu $K\beta$

Zn $K\alpha$

30°

40°

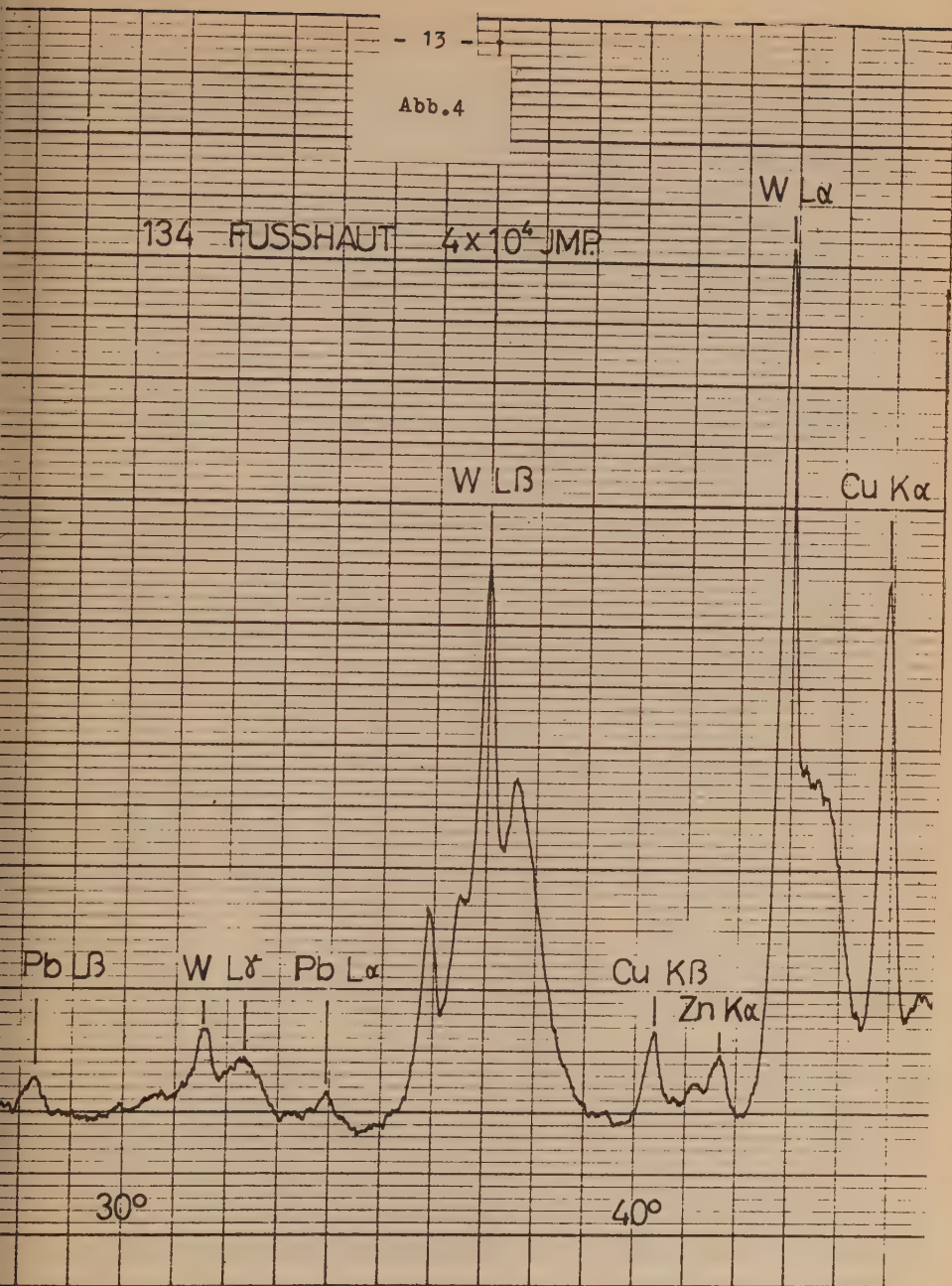


Abb. 5

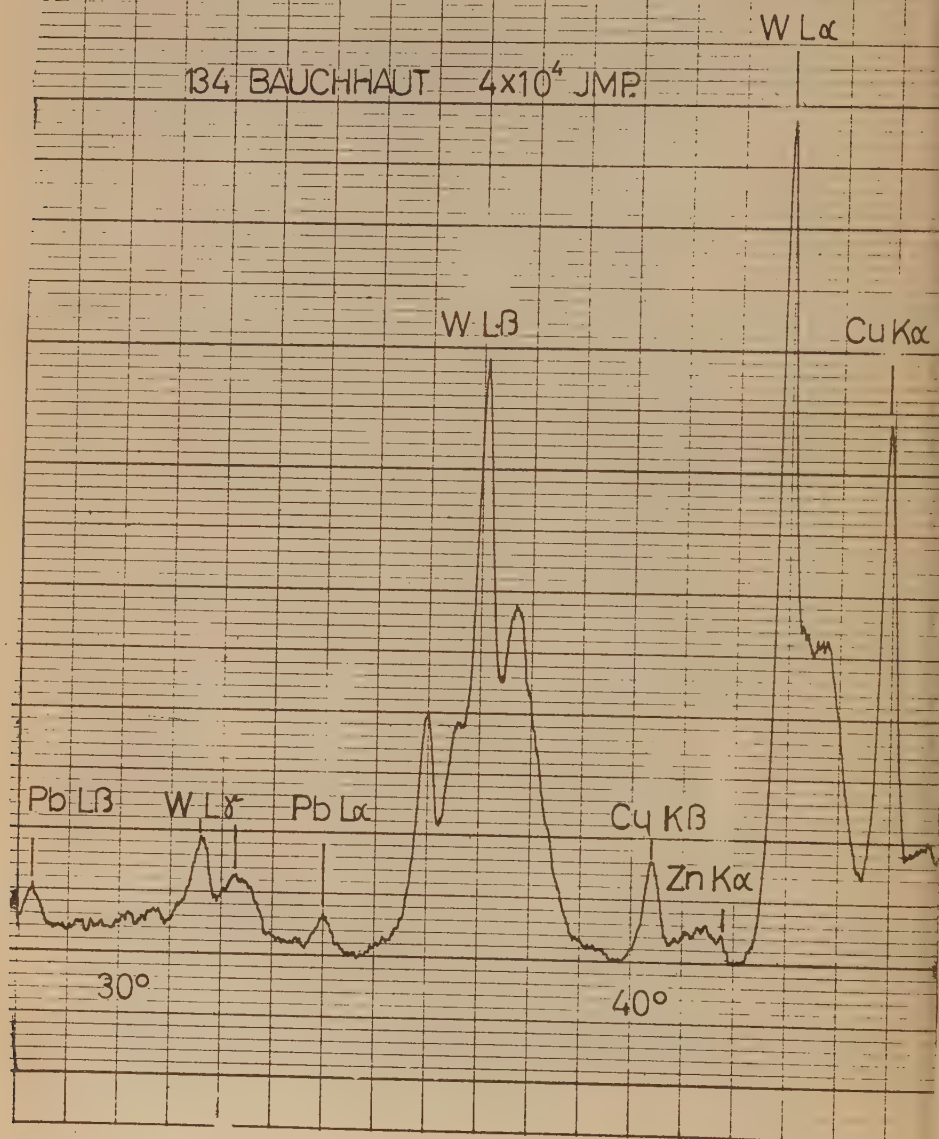


Abb.6: Es wird die Pb L α Linie bei $33,95^{\circ}$ aufgezeichnet, Kompensograph eingestellt auf 1×10^4 Imp./min.

- a) Leeraufnahme 4407 - 4568 Imp./min.
- b) Haut aus der Bauchwand 5090 - 5256 Imp./min.
- c) Haut aus dem Handballen 5344 - 5501 Imp./min.
- d) Haut aus dem Fußballen 4440 - 4629 Imp./min.
einer Person

Es erübrigt sich hier, mit Hilfe des Mittelwertes und des mittleren Fehlers etwa einen Unterschied zwischen a) und d) nachzuweisen, denn der wäre so gering, daß man nicht sagen könnte, ob er auf einer erhöhten Streustrahlung der Haut beruht, oder von einer Spur Pb bewirkt wird. Dagegen ist b) und c) gegenüber a) und d) deutlich erhöht, was auf Anwesenheit von Pb schließen läßt.

Abb.7: Zn K α Linie bei $41,80^{\circ}$, Kompensograph 1×10^4 Imp./min.

- a) Leeraufnahme 4280 - 4387 Imp./min.
- b) Haut aus dem Fußballen 7462 - 7587 Imp./min.
- c) Haut aus dem Handballen 6279 - 6383 Imp./min.
- d) Haut aus dem Oberarm 6513 - 6670 Imp./min.
einer Person

Alle drei Hautstückchen zeigen eine deutliche Impulserhöhung gegenüber der Leeraufnahme. Es kann angenommen werden, daß alle drei Zn enthalten.

Abb.8: Cu K α Linie bei $57,5^{\circ}$, Kompensograph 1×10^5 Imp./min.

- a) Leeraufnahme 22 542 - 22 908 Imp./min.
- b) Haut aus dem Handballen 26 674 - 27 244 Imp./min.
- c) Haut aus der Bauchwand 25 779 - 26 193 Imp./min.
- d) Haut aus dem Fußballen 23 937 - 24 168 Imp./min.
einer Person.

Ob die Impulserhöhung in d) gegenüber a) auf der Anwesenheit von Cu beruht, oder auf einer durch die untersuchte Haut erhöhten Streustrahlung, kann nicht entschieden werden. Sehr wahrscheinlich beruht aber die auch gegenüber d) deutlich erhöhte Strahlung bei b) und c) auf der Anwesenheit von Cu, da, wenn man annimmt, daß d) kein Cu enthält,

Abb. 6

FALL 101

1×10^6 JMP

d) FUSSHAUT

c) HANDHAUT

b) BAUCHHAUT

a) LEBRAUFNAHME

16

Pb $L\alpha$ $33,95^\circ$

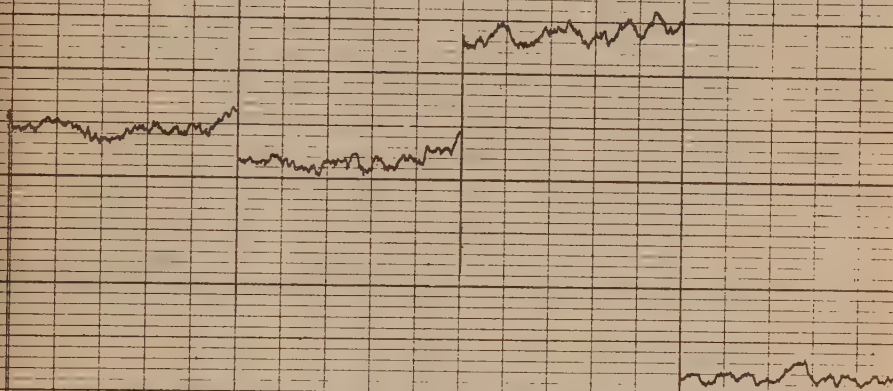
FALL 134 1×10^4 JMP

d) ARMHAUT

c) HANDHAUT

b) FUSSHAUT

a) LEERAUFN.



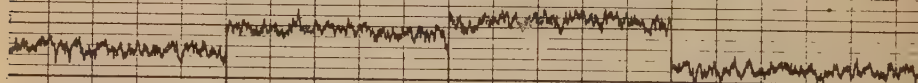
Zn Kα 41,80°



Abb. 8

FALL 134 1×10^5 JMP

d) FUSSHAUT c) BAUCHHAUT b) HANDHAUT a) LEERAUFNAHME



Cu $K\alpha$ 45.05°

und der gesamte Strahlungsunterschied von a) zu d) auf der Streustrahlung der Haut beruht, die Streustrahlung der Haut c) mehr als doppelt so groß sein müßte, als die der Haut d), wenn die Haut c) kein Cu enthielte.

Abb.9: Fe $K\alpha$ -Linie bei $57,5^\circ$, Kompensograph 1×10^5 Imp./min.

a) Leeraufnahme	25 177 - 25 504 Imp./min.
b) Haut aus dem Fußballen	26 658 - 27 110 Imp./min.
c) Haut aus dem Handballen	26 572 - 26 830 Imp./min.
d) Haut aus der Bauchwand einer Person.	26 827 - 27 209 Imp./min.

Hier kann mit dieser Methode nicht entschieden werden, ob in b), c) oder d) Spuren von Fe enthalten sind, oder ob es sich um die Streustrahlung der Haut handelt, die gegenüber der Leeraufnahme eine Erhöhung der Impulse bewirkt. Wenn Fe enthalten ist, dann in b), c), und d) gleichmäßig wenig.

Ist diese Methode nun auch nicht geeignet, kleinste Mengen, wie sie physiologischerweise vorkommen, eindeutig zu erfassen, oder quantitative Aussagen zu machen, so lassen sich doch damit unterschiedliche Konzentrationen und unphysiologisch hohe Konzentrationen eindeutig nachweisen. Dies mögen zwei Beispiele illustrieren.

d) Beispiele unphysiologisch hoher Metallkonzentrationen

Abb.10: Fe $K\alpha$ -Linie bei $57,5^\circ$, Kompensograph 1×10^5 Imp./min.

a) Leeraufnahme	24 950-25 262 Imp./min.
b) Haut aus dem Fußballen	76 214-78 104 Imp./min.
c) Haut aus der Bauchwand	29 096-30 412 Imp./min.
d) Haut aus dem Handballen	59 872-61 217 Imp./min.

einer Person, deren Hand- und Fußhaut mit Erde verschmutzt war. Beide - b) und d) - zeigen deutlich unphysiologisch hohe Konzentrationen an Fe, während der Gehalt der Bauchhaut noch physiologisch ist. Eine Verschmutzung mit Erde kann also eine hohe Fe-Konzentration in bzw. auf der Haut ergeben.

FALL 102 1×10^5 JMP

Abb. 9

d) BAUCHHAUT

C) HANDHAUT

b) FUSSHAUT

a) LEERAUFNAHME

20

$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{r^2} \right) = -\frac{2}{r^3} \frac{dr}{dt}$

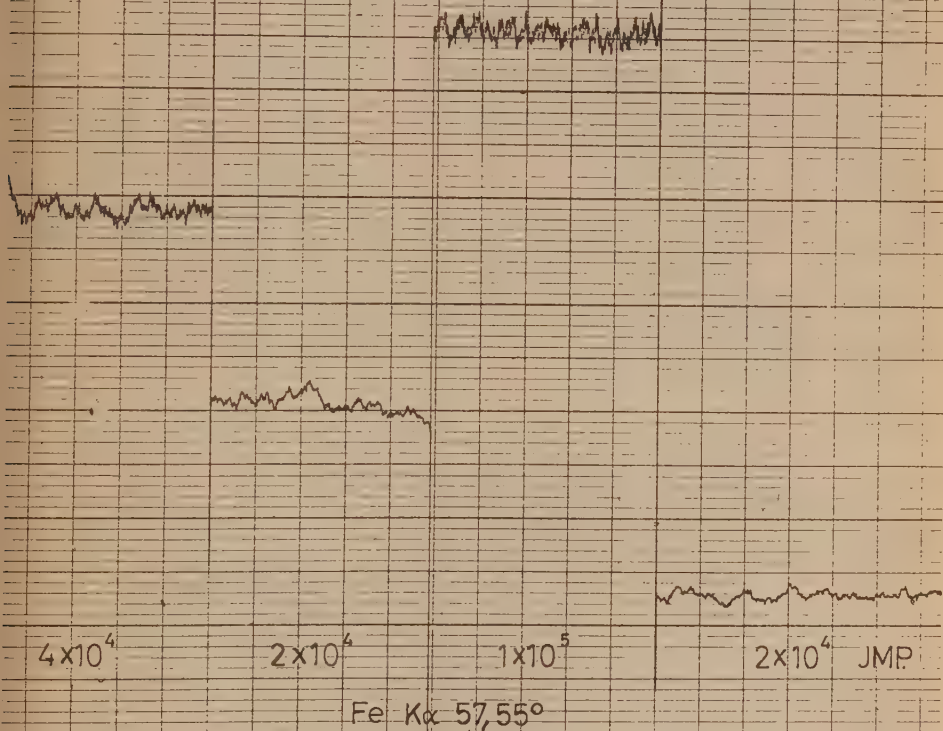
Fe $K\alpha$ 57,550

Abb. 10

- 21 -

FALL 101

d) HANDHAUT c) BAUCHHAUT b) FUSSHAUT a) LEERAUFNAHME



Interessanter ist der Fall, den Abb. 11 zeigt.

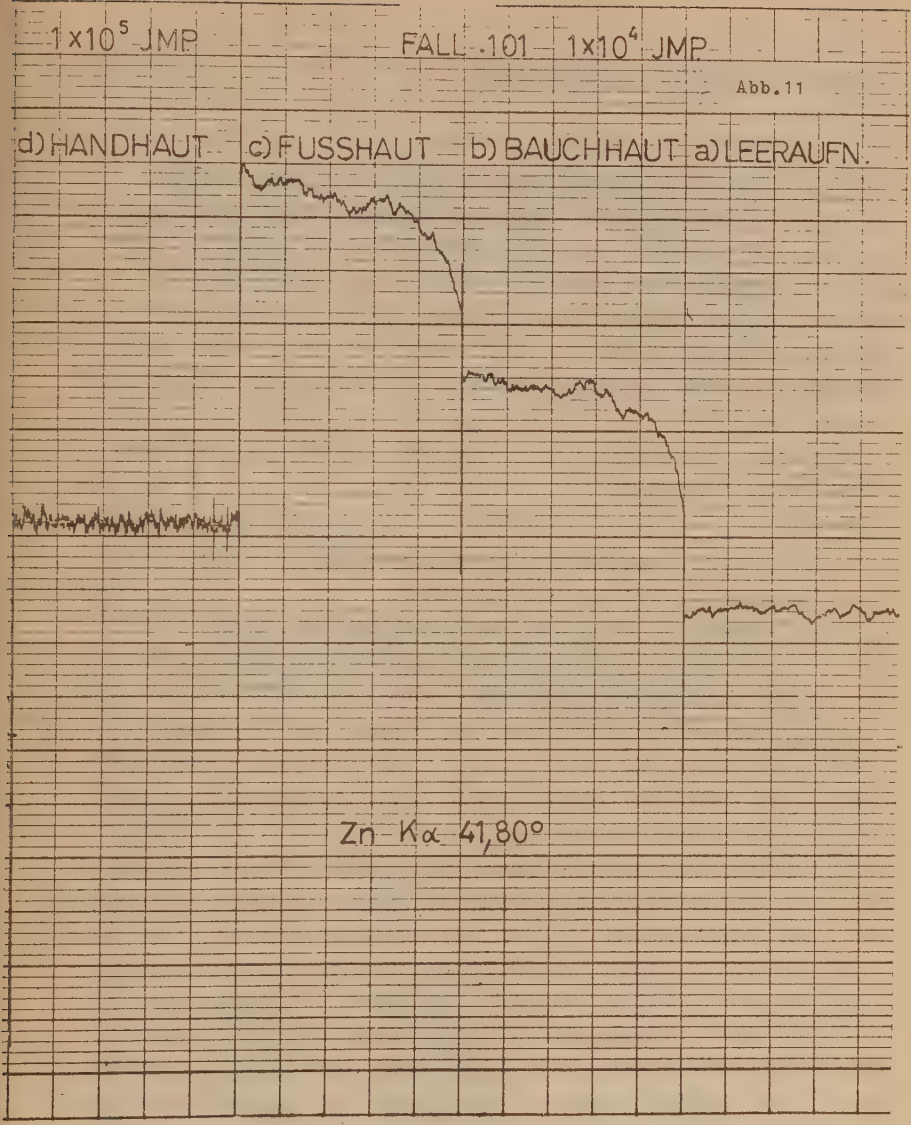
Abb. 11: Zn ~~K α~~ -Linie bei $41,8^{\circ}$, Kompensograph 1×10^4 Imp./min.
bei d) 1×10^5 Imp./min.

a) Leeraufnahme	4 446 - 4 554 Imp./min.
b) Haut aus der Bauchwand	6 524 - 6 714 Imp./min.
c) Haut aus dem Fußballen	8 170 - 8 484 Imp./min.
d) Haut aus dem Handballen	52 078 - 52 533 Imp./min.

einer Person.

Die Zn-Konzentration in Bauch- und Fußhaut ist physiologisch. Bei der Handhaut d) handelt es sich eindeutig um eine unphysiologisch hohe Konzentration. (Zur Abb.: Der Maßstab des Aufzeichners mußte bei d) von 1×10^4 auf 1×10^5 Imp./min. erhöht werden.) Es handelt sich um einen Mann, der mit einem dicken, verzinkten Eisendraht erhängt aufgefunden wurde. Lage der Schlinge und Dicke des Drahtes ließen einen Selbstmord erst zweifelhaft erscheinen. Die erhebliche Menge an Zn in der Handhaut, die mit bloßem Auge nicht sichtbar war, sprach jedoch dafür, daß er sich die schwierige Schlinge selbst geformt hatte.

Auf gleiche Weise wurden einige Einschußstellen auf Pb und einige selbstgesetzte Strommarken untersucht. Wenn die Metallkonzentration an der Einschußstelle oder der Strommarke gering ist, so kann sie noch im Bereich der physiologischen Konzentrationen verbleiben, dann muß man nur die Haut in 1 bis 2 cm Abstand von der Einschußstelle oder der Strommarke untersuchen, um einen deutlichen Konzentrationsunterschied zu sehen, wie er normalerweise nicht vorhanden ist.



2. Quantitative Untersuchungen

a) Vorbemerkungen

Die soeben angegebene Methode kann man leider nicht für direkte quantitative Aussagen benutzen. Man kann damit sehr schnell nachweisen, daß an einer Stelle der Haut mehr Metall vorhanden ist, als an einer anderen, wenn man die beiden Stellen vergleichen kann. Wenn man aber nur ein Hautstückchen hat, kann man nicht genau sagen wieviel Metall darin enthalten ist; höchstens, ob es relativ viel oder relativ wenig ist.

Die Menge der Impulse, die man mißt, setzt sich aus vier Komponenten zusammen: (4)

$$N_p = N + B_r + B_s + B_p \quad \text{wobei}$$

B_r - die normale Zählerhintergrundstrahlung

B_s - die Streustrahlung der Halterung

B_p - die Streustrahlung des untersuchten Materials

N - die spezielle Strahlung des gesuchten Elementes im Untersuchungsmaterial ist.

$B_r + B_s$ ergibt die Strahlung, die bisher als "Leerwert" bezeichnet wurde. Sie ist einfach zu bestimmen. B_p ist jedoch von N nicht zu trennen, da ja nicht gleichzeitig eine metallfreie Vergleichshaut da ist, so daß man N (die Strahlung die speziell von dem gesuchten Metall stammt) direkt als die Differenz zwischen metallhaltiger und metallfreier Haut bestimmen könnte.

Alexander (4) gibt ein Verfahren an, das es ermöglicht, diese Schwierigkeit zu umgehen und genau die Menge von Fe, Cu und Zn in veraschten biologischen Geweben zu bestimmen. Es ist sehr genau, aber leider sehr aufwendig und schwierig, so daß versucht wurde, ob man nicht mit einfacheren Mitteln zu annähernd genauen Ergebnissen kommen kann.

b) Verwendung des Szintillationszählers mit Diskriminator-einstellung.

Für die weiteren Versuche wurde anstelle des Geiger-zählers ein Szintillationszähler verwendet.(2) Durch eine genaue Einstellung von Heizspannung (HS), Basislinie (BL) und Knalbreite (KB), die für jedes Metall ein typisches Optimum haben, können die Strahlungen der einzelnen Elemente besser getrennt werden. Es werden also B_s , B_p , und B_r verringert zugunsten einer genaueren Bestimmung von N.

Für die einzelnen Metalle wurden folgende Optima festgestellt:

Fe $K\alpha$ 57,5°	HS 788 V	BL 60 V	KB 30 V
Cu $K\alpha$ 45,0°	HS 805 V	91 V	30 V
Zn $K\alpha$ 41,8°	807 V	93 V	30 V
Pb $L\alpha$ 33,9°	890 V	5 V	6 V

Mit diesen Einstellungen wurden die weiteren Versuche gemacht.

Die spezifische Strahlung N eines Metalls ist unabhängig von der Matrix. Somit kann man, wenn man die Matrix und die Untersuchungsbedingungen konstant hält, die reine Veränderung von N durch Veränderung der Metallkonzentration bestimmen.

c) Aufstellung von Eichkurven

Zum Aufstellen von Eichkurven wurden Reihen von Wachs-plättchen zu 1 g hergestellt, in die verschiedene Mengen an Metallen eingemischt wurden. Und zwar:

<u>Zn</u>	0,01 mg/g	-	2,0 mg/g
	= 0,001 %	-	0,2 % Zn
<u>Cu</u>	0,02 mg/g	-	1,0 mg/g
	= 0,002 %	-	0,1 % Cu
<u>Fe</u>	0,02 mg/g	-	1,0 mg/g
	= 0,002 %	-	0,1 % Fe

Die Strahlungen dieser Reihen wurden mit dem Szintillationszähler gemessen und gezählt. Benutzt wurde die Halterung 2, bei der jedoch das Kunstharnäpfchen, welches für die Untersuchung der Hautstückchen mitverwendet wurde, weggelassen werden mußte. Dadurch sind die Leerwerte größer, da der Hintergrund der Halterung mitbestrahlt wird, was sonst durch die Kunstharnäpfchen verhindert wurde.

Die Ergebnisse sind in

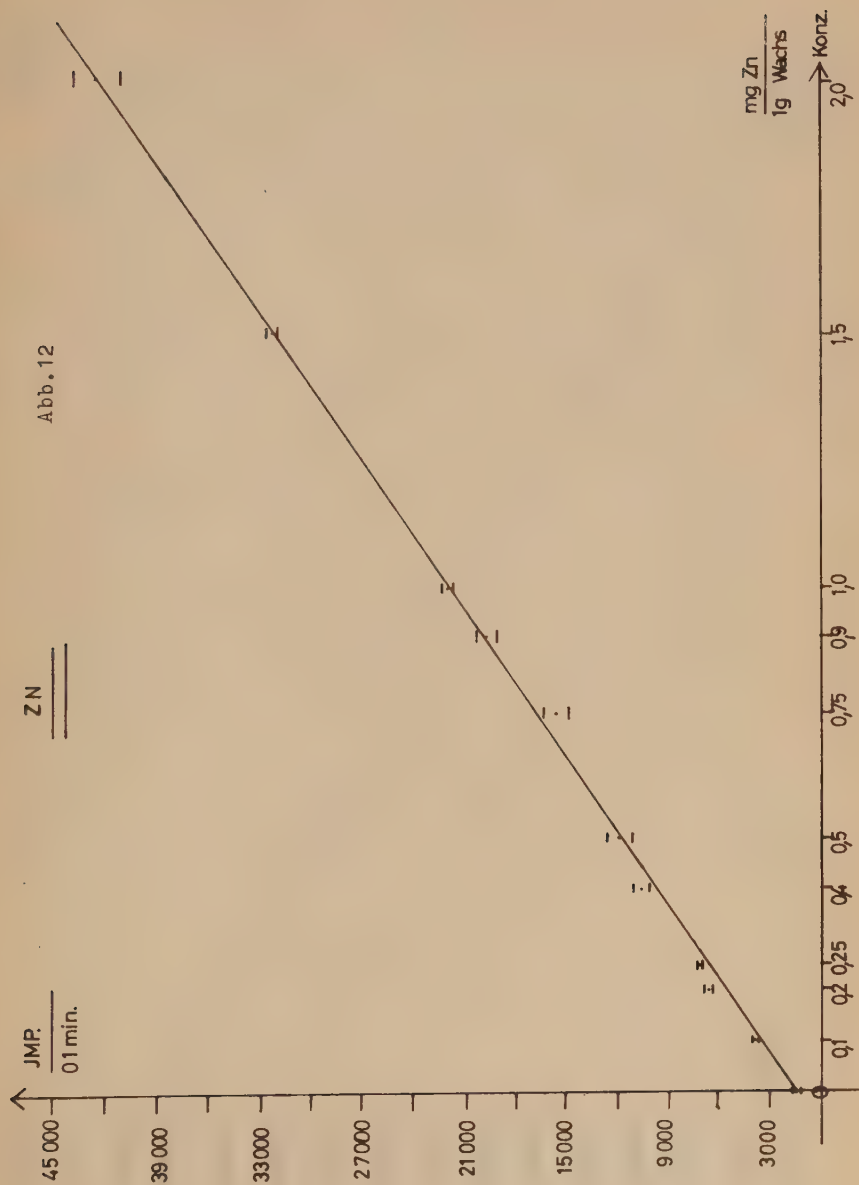
Abb. 12 für Zn

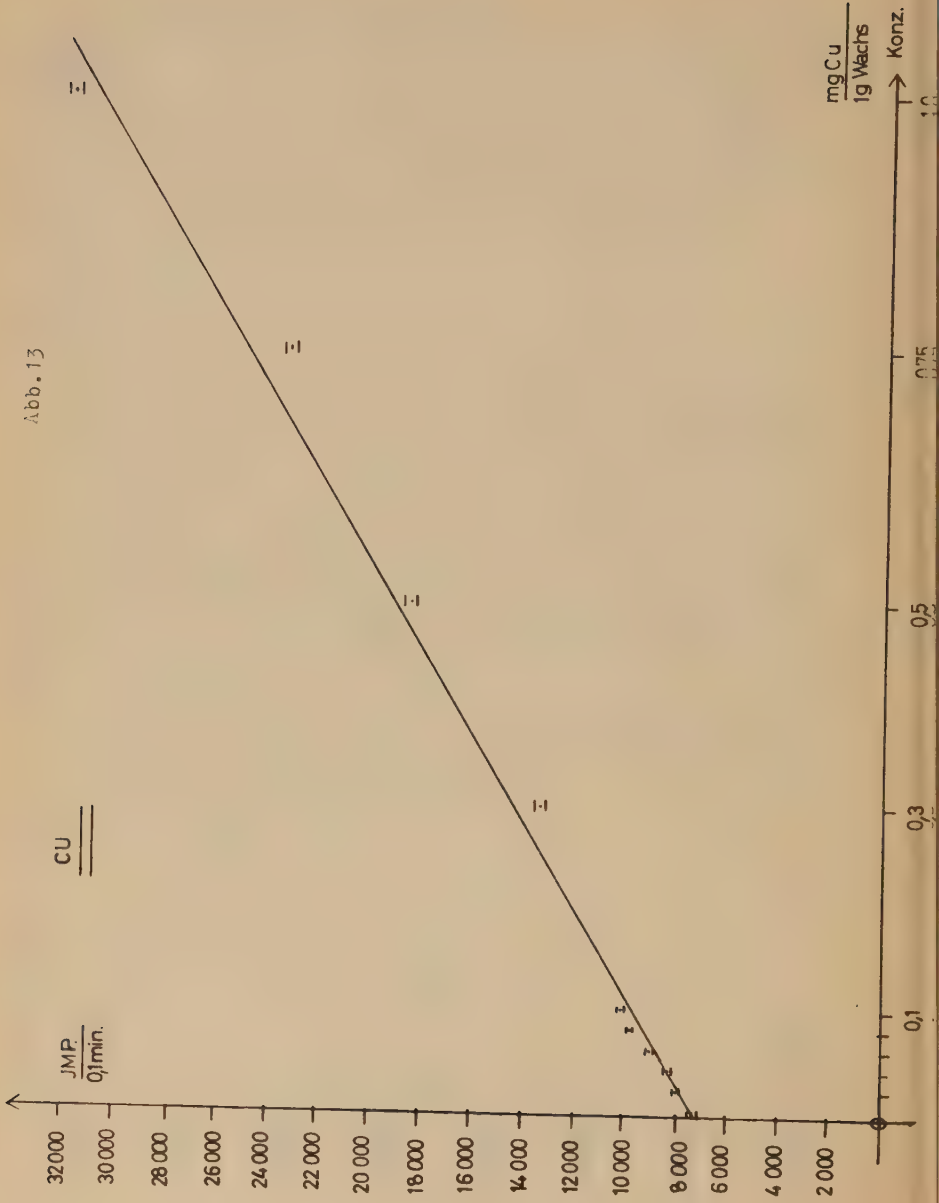
Abb. 13 für Cu

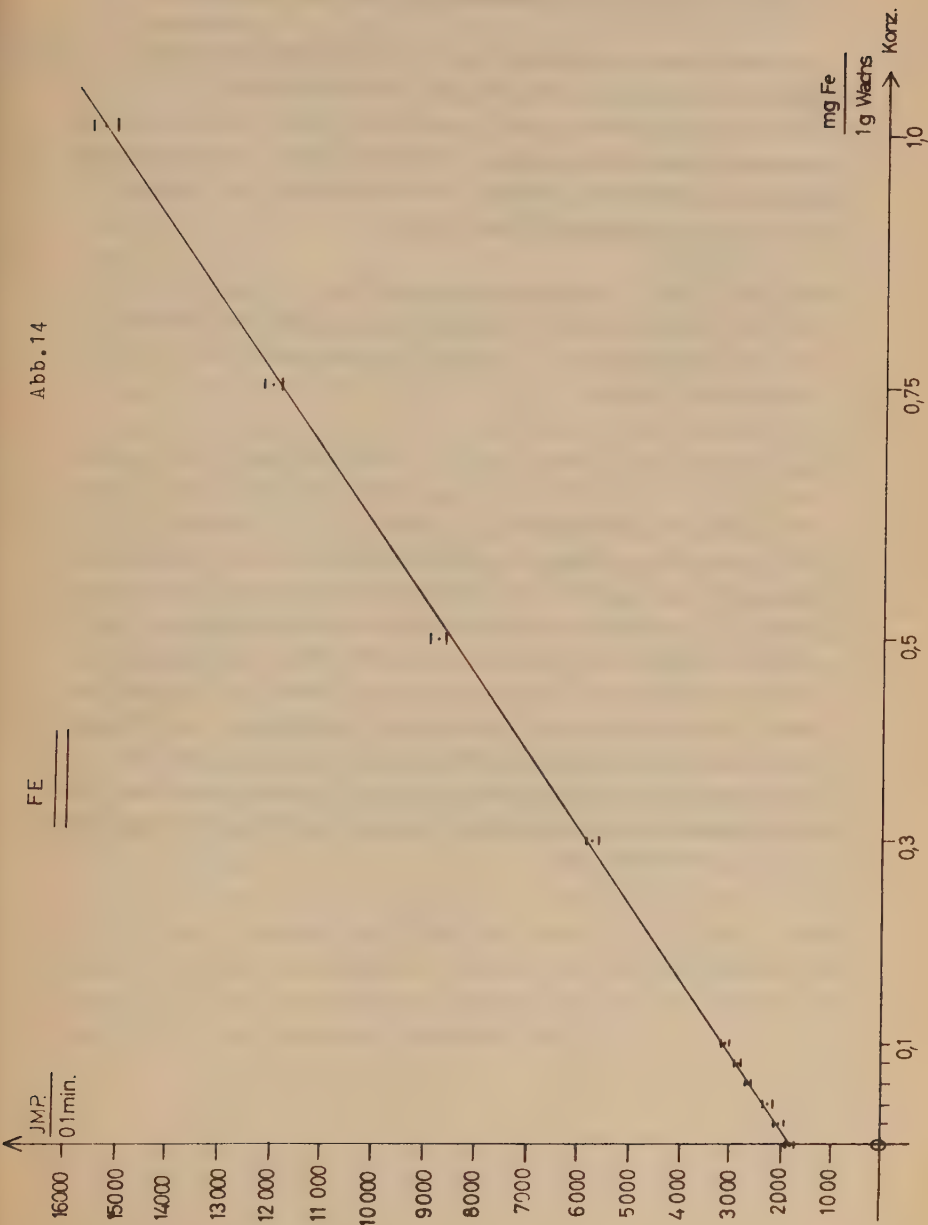
Abb. 14 für Fe dargestellt.

Man erkennt in allen drei Reihen ein ziemlich regelmäßiges lineares Ansteigen der Impulse mit der Erhöhung der Metallkonzentration. Da bei den drei Versuchsreihen Gewicht und Dicke der Wachsplättchen, Einlage in die Halterung und die sonstigen Versuchsbedingungen streng konstant gehalten wurden, beruht die Erhöhung der Strahlung allein auf einer Erhöhung von N. Diese Erhöhung von N geht linear mit einer Erhöhung der Konzentration der gesuchten Metalle - zumindest in dem untersuchten Bereich sehr geringer Konzentrationen.

Diese Kurven für N von Fe, Cu und Zn wurden nun als Eichkurven für eine quantitative Abschätzung der Metallgehalte von Hautstückchen verwendet.







d) Untersuchung von Hautstückchen aus 20 Sektionsfällen
und quantitative Abschätzung des Metallgehalts

Es wurden nun 20 Leichen Hautstückchen entnommen und diese auf ihren Gehalt an Fe, Cu und Zn untersucht.

Um die Ergebnisse mit den Eichkurven vergleichen zu können müssen erst einige Berichtigungen vorgenommen werden. Bei den Eichkurven besteht der Leerwert (Halterung plus metallfreies Wachsplättchen) aus:

$$L_w = B_r + B_s + B_p$$

und bei allen folgenden Messungen ist N direkt bestimmbar als die Erhöhung der Strahlung gegenüber dem Leerwert. Bei den Hautstückchen besteht der Leerwert (Halterung plus metallfreies kunststoffnäpfchen) nur aus:

$$L_h = B_r + B_s$$

L_h ist aber im Experiment trotzdem geringer als L_w , da durch die Verwendung des Kunststoffnäpfchens die Streustrahlung der Halterung (B_s) wesentlich verringert wird. Wird nun Haut eingelegt, so erhöht sich die Strahlung um $N + B_p \cdot N$ und B_p sind bei diesem Verfahren nicht trennbar. Durch die optimale Einstellung auf die einzelnen Metalle (Winkelgrad, HS, BL und KB) kann man zwar davon ausgehen, daß B_p sehr gering und dazu in den einzelnen Hautstückchen relativ konstant ist, aber prinzipiell kann man es nicht eliminieren. Nimmt man also $N + B_p$, so kann man nicht ganz genau die Metallkonzentration angeben, aber man kann damit angeben, welche obere Grenze die Metallkonzentration nicht überschreitet.

Abb.15 zeigt die Ergebnisse für Zn

Aus der Eichkurve wird ein Maßstab für die Zn-Konzentration entnommen: 200 Imp./0,1min. = 0,001% Zn.

Nach diesem Maßstab liegen die Werte fast aller Hautstückchen in einem Bereich, der etwa 0,001 - 0,005% Zn entspricht. Die Konzentrationen, die darüber hinausgehen, weichen deutlich vom Durchschnitt ab und sind als unphysiologisch anzusehen. Der Fall 348 steht etwa an der Grenze. Bei den restlichen Fällen ist noch eine bemerkenswerte Verteilung festzustellen:

Die Bauchhaut liegt allgemein in dem Bereich, der etwa 0,001 - 0,002% Zn entspricht. Einzige Ausnahme 348.

Die Haut von der Fußsohle findet sich im Bereich von 0,002 - 0,005% Zn.

Die Haut aus den Händen weist fast durchweg die höchste Strahlung auf und ist hauptsächlich in dem Bereich von 0,003 - 0,005% Zn zu finden.

Ausnahmen sind die Fälle 348, 358, 379 und 416.

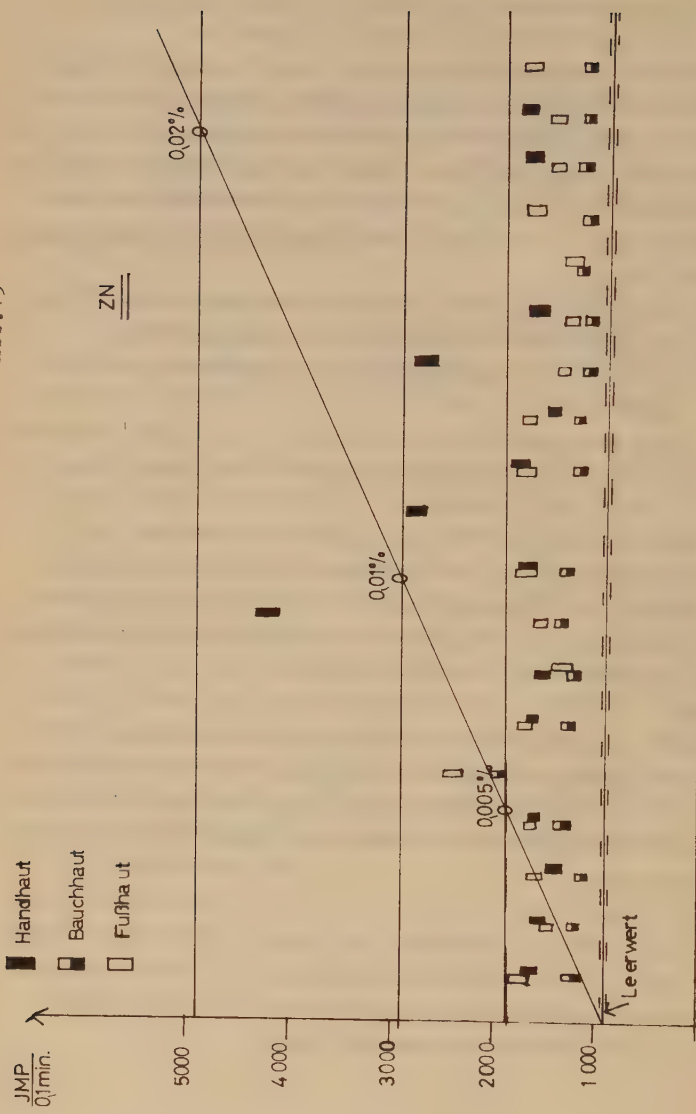
Fall 348: Hier ist nichts bekannt, was eine Erhöhung der Zn-Konzentration erklären könnte. Die Erhöhung gegenüber dem Durchschnitt ist jedoch nicht sehr deutlich, möglicherweise handelt es sich um eine noch physiologische Konzentration.

Fall 358: Es handelt sich um einen Gerüstbauer, der von der Arbeit kam. In seiner Handhaut ist auch Fe deutlich erhöht.

Fall 379: Eine Frau, die in der Klinik mit Zn-Paste behandelt wurde. Bei der Entnahme der Haut war davon nichts mehr zu sehen gewesen.

Fall 416: Ein Schneider, der bei einem Verkehrsunfall ums Leben kam. In seiner Handhaut ist auch Fe deutlich erhöht. Da der Unfall an einem Arbeitstag war, ist es denkbar, daß sich von einer verzinkten Eisenschere bei der Arbeit Fe und Zn in der Handhaut abgesetzt haben.

Abb. 15



Nr	341	342	343	347	348	349	352	358	369	379	444	415	416	417	422	423	424	426	430
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Abb.16 zeigt die Ergebnisse für Fe
Aus der Eichkurve wird als Maßstab für die Fe-Konzentration entnommen: 130 Imp./0,1min. = 0,001% Fe.

Nach diesem Maßstab beträgt der Fe-Gehalt der weitaus meisten Hautstückchen unter 0,006% Fe, bei 4/5 der Fälle sogar unter 0,003% Fe. Eine typische Verteilung nach Hautgebieten ist nicht zu erkennen. Ausnahmen sind die Fälle 342, 358 und 416, jeweils die Haut aus der Hand, und bei den Fällen 422 und 423 jeweils die Bauchhaut.

Bei den Fällen 342 und 358 handelt es sich um Bauarbeiter, die beide an Arbeitstagen verunglückt sind. Da Bauarbeiter viel mit Fe-haltigem Material arbeiten, ist die Erhöhung von Fe in der Handhaut wohl leicht als Folge ihres arbeitsmäßigen Kontaktes mit Fe zu erklären.

Fall 416: Die Handhaut eines Schneiders, in der auch vermehrt Zn gefunden wurde. Siehe Fall 416 bei Zn.

Fälle 422 und 423: Zwei Bahnleichen. Bei beiden ist in der Bauchhaut vermehrt Fe nachweisbar, obwohl bei beiden an der Bauchhaut keine äußeren Verletzungen zu sehen waren. Da beide auf dem Rücken liegend überfahren wurden, liegt die Annahme nahe, daß das erhöhte Fe in der Bauchhaut vom Zug stammt.

Schlußbemerkung zu den Ergebnissen bei Fe und Zn:

Sowohl bei Zn wie bei Fe ergaben sich durchschnittliche Konzentrationen von wenigen Tausendstel Prozent. (bis 0,005%) Konzentrationen, die deutlich davon abweichen sind als unphysiologisch anzusehen und müssen daher aus einem engen Kontakt mit diesem Metall stammen. Sie müssen also aus der Vorgeschichte geklärt werden.

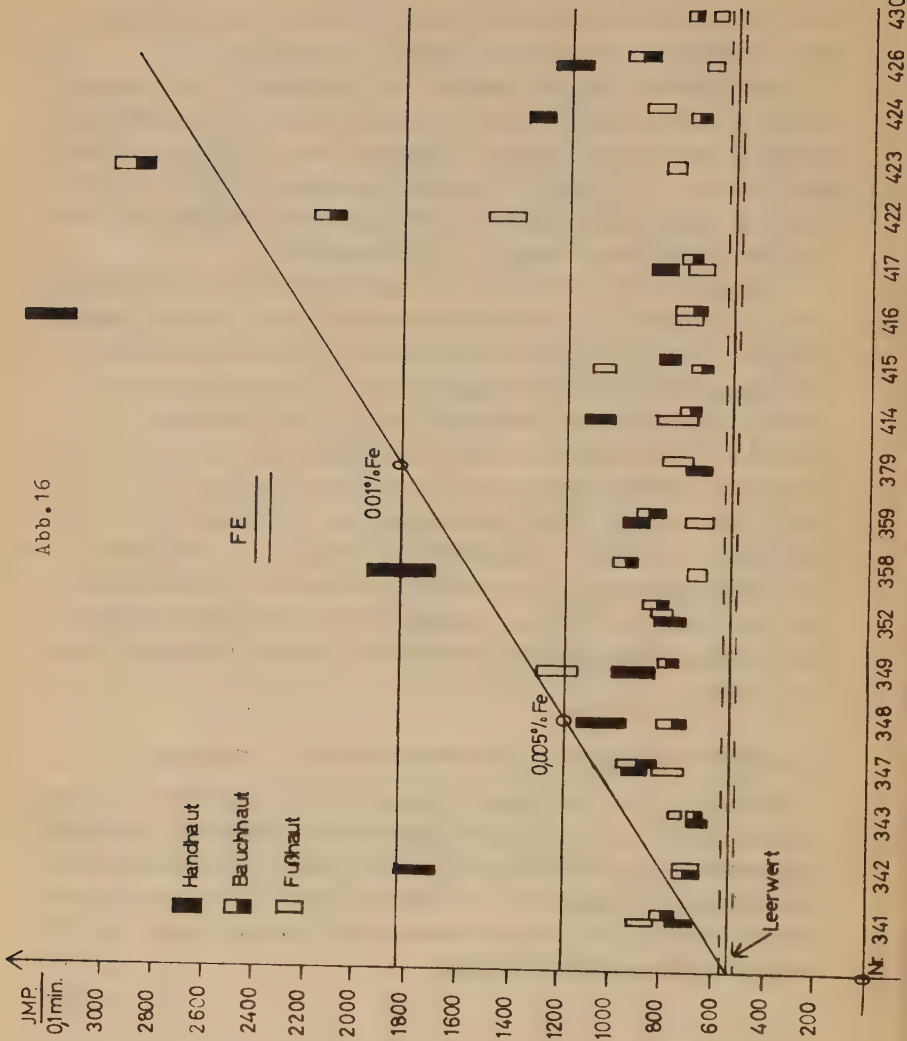
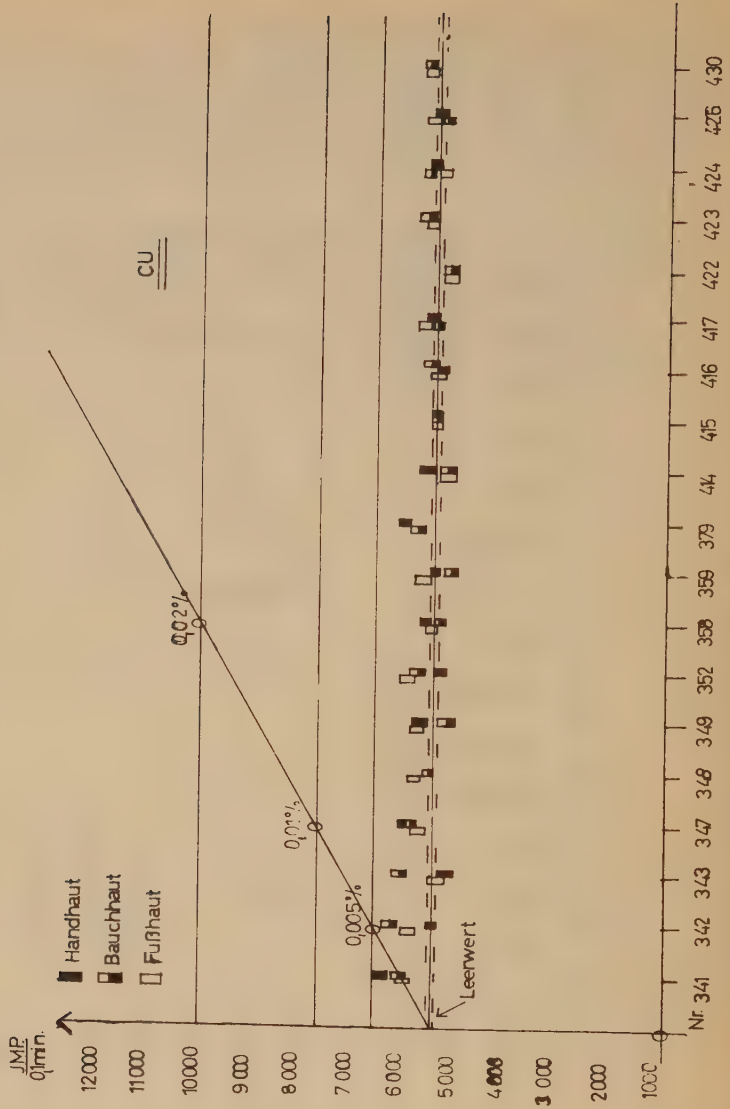


Abb.17 zeigt die Ergebnisse für Cu

Die Werte differieren nur wenig um den Leerwert. Die Unterschiede sind nicht deutlich genug, als daß eine quantitative Aussage gemacht werden könnte. -Höchstens die, daß die Konzentration in allen Hautstückchen sicher weniger als 0,003% Cu beträgt.

Dies liegt nun sicher zum Teil auch daran, daß mit einer Wolframröhre gemessen wurde, die auch im Leerwert schon eine sehr hohe Strahlung bei 45° (Cu $K\alpha$) zeigt, und die somit zur Messung sehr geringer Konzentrationen von Cu nicht geeignet zu sein scheint.

Abb. 17



3) Empfohlenes Vorgehen zur routinemäßigen Untersuchung eines Hautstückchens auf Metalle mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse

Nach den eigenen Erfahrungen erscheint folgendes Vorgehen zur routinemäßigen Untersuchung von Hautstückchen auf Metallspuren zu empfehlen:

- 1) Abpraeparation des zu untersuchenden Hautstückchens, möglichst fettfrei, circa $2 \times 2 \text{ cm}^2$.
Abpraeparation eines ebensogroßen Vergleichsstückes, möglichst aus der Nachbarschaft.
- 2) Übersichtsaufnahmen von 60° bis 20°
 - a) Leeraufnahme der Halterung (vgl. Abb. 1)
 - b) Aufnahme der zu untersuchenden Haut (vgl. Abb. 2)
 - c) Aufnahme der Kontrollhaut
- 3) Die gewonnenen Kurven werden nun analysiert
 - a) Identifizierung der Spektrallinien in allen 3 Aufnahmen
 - b) Vergleich der Spektrallinien der einzelnen Aufnahmen eventuell neue Linien, die nur in den Hautproben vorhanden sind.
 - c) Intensitätsvergleich der vorhandenen Linien: Die Stärke der Linie ist bereits eine halbquantitative Aussage über das vorhandene Metall (Element)
- 4) Ergibt dies Vorgehen noch kein eindeutiges Ergebnis (bei geringen Intensitätsunterschieden), so müssen weitere Untersuchungen angestellt werden (vgl. Abb. 6-11)
genaue Messung der Impulse über mehrere Minuten an der exakt eingestellten $K\alpha$ -Linie des fraglichen Metalls.
- 5) Genaue Einstellung der zu untersuchenden Stelle der Haut mit der kleinsten Halterung, sodann Messung der Impulse und das gleiche in 2 bis 3 cm Abstand davon.
Ergibt sich ein eindeutiger Unterschied, so kann man daraus mit Sicherheit auf verschiedene Konzentrationen der Metalle schließen.

- 6) Das Gleiche mit dem Szintillationszähler mit Diskriminatoreinstellung zur genaueren Ausblendung und genaueren Differenzierung der Strahlung eines Metalls.
Wenn erforderlich: Aufstellung einer Eichkurve zur annähernd quantitativen Abschätzung der Konzentration des Metalls.
- 7) Nach all diesen Untersuchungen sind die Hautstückchen unverändert und können bei Bedarf naß-chemisch oder mikroskopisch-färberisch weiteruntersucht werden.

1888. 1889. 1890. 1891. 1892. 1893.

1888. 1889. 1890. 1891. 1892. 1893.

Literaturangaben:

- 1) Kurt Tögel: Spektrochemische Analyse mit Röntgenstrahlen
Siemens-Zeitschrift, 32. Jhg., Mai 1958, Heft 5, S. 371-379
- 2) Hans Neff: Messung von Röntgenstrahlen mit verbesserten Detektoren
Siemens-Zeitschrift, 33. Jhg., Okt. 1959, Heft 10, S. 655-660
- 3) Kurt Tögel: Grundlagen der Praeparationstechnik bei der Röntgenfluoreszenzanalyse
Siemens-Zeitschrift, 36. Jhg., Aug. 1966, Heft 8, S. 597-603
- 4) George V. Alexander: Determination of Zinc, Copper, and Iron in Biological Tissues - An X-Ray Fluorescence Method.
Am. J. of Biochem., Vol. 34, No. 8, July 1962, p. 951-953.

L e b e n s l a u f

Herbert Leitritz, geboren am 1. September 1940 in Ochsenhausen Kreis Biberach/Riß. Sohn des Diplom-Landwirts Heribert Leitritz und seiner Frau Franziska, geb. Bendel. Neusprachliches Gymnasium in Saulgau, Riedlingen/Donau und Stuttgart. Abitur am Zeppelin-Gymnasium zu Stuttgart im Februar 1959. Anschließend Studium der Medizin an der Universität München. Dort ärztliche Vorprüfung im Juli 1961. 1962 Studium der Medizin in Montpellier (Frankreich). Anschließend wieder in München. Ärztliche Schlußprüfung an der Universität München im Juni 1965. Seither als Medizinalassistent tätig.

